

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001224
(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C08L 79/08
C08L 35/00
C09J135/00
C09J179/08

(21)Application number : 03-154602

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1991

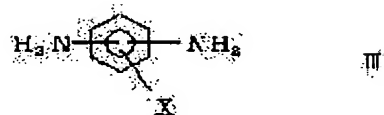
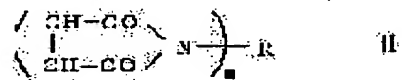
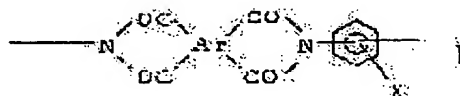
(72)Inventor : MATSUURA SHUICHI
MIYADERA YASUO
IKEDA KAORU
OTA NAOTO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a low-temperature-curable thermosetting resin composition excellent in adhesiveness, heat resistance, etc., by mixing a specified thermosetting polyimide with a specified polymaleimide.

CONSTITUTION: A thermosetting resin composition comprising a thermosetting polyimide having structural units of formula I (wherein Ar is a tetravalent organic group; and X is an unsaturated monovalent group) and a polymaleimide of formula II (wherein R is a 2 C or higher group of an integral valence; and $m \geq 2$). The thermosetting polyimide can be produced by reacting a diamine compound of formula III (wherein X is an unsaturated monovalent group) with an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride. Examples of the polymaleimides used include N,N'-(4,4'-diphenyloxy) bis-maleimide and N,N'-phenylenebismaleimide. The above composition can be formed into a cured film by casting on a glass plate, a stainless plate or the like, drying the wet film and curing it by heating.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

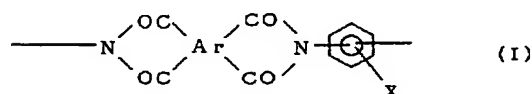
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

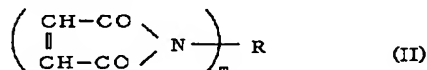
[Claim 1]** 1 [General formula (I)]

[Formula 1]



Thermosetting polyimide and ** 2 including the constitutional unit expressed with [however, the organic group of tetravalence [Ar] and X show a univalent basis including an unsaturated bond in general formula (I)] [General formula (II)]

[Formula 2]



The thermosetting resin composition containing the polymaleimide expressed with (however, general formula (II) Naka and R are the bases of with a carbon numbers of two or more integer value, and m is two or more integers).

[Claim 2]Film glue containing the thermosetting resin composition according to claim 1.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a thermosetting resin composition and film glue.

[0002]

[Description of the Prior Art]The hardened material of the resin composition which adds polymaleimide to polyamide acid or polyimide is tough, and it is used for various uses from having heat resistance. For example, it is used for manufacture of a printed circuit board and prepreg as adhesives and a varnish. Prepreg is further used for production of a printed circuit board etc.

[0003]For example, 4,4'-diaminodiphenyl ether, the polyamide acid obtained from pyromellitic

dianhydride, and the thermosetting resin composition containing a bismaleimide compound are indicated by USP4,362,826. It is illustrated that carry out stoving of it to substrates, such as copper foil, and it is used as them with a hardening film (film supported by the substrate) after this constituent carries out flow casting spreading.

[0004]However, since polyamide acid is used for the resin composition which adds bismaleimide to the above polyamide acid, it needs to make polyamide acid it not only to make polymaleimide react at the time of hardening, but imide-ize. For this reason, it is necessary to heat in temperature of not less than 300 ** at the time of hardening, and cannot apply to heat to a weak substrate. Generating of a void cannot be disregarded though it decreases by existence of polymaleimide, since it is generated by condensed water with imide-izing of polyamide acid. In order to paste up metallic foils, such as the Kapton film (polyimide film) and copper foil, especially when making the above-mentioned constituent intervene among these and making it harden, generating of such a void causes a remarkable fall of adhesive strength. It is known well among persons skilled in the art that the polyimide produced by making USP4,362,826 imide-ize the above-mentioned amic acid of an indication is insoluble to an organic solvent and non-**. Polyimide meltable to an organic solvent is not concretely illustrated by USP4,362,826.

[0005]The constituent which adds polymaleimide to the low-molecular-weight polyimide which has an amino group in the both ends produced as a constituent containing polyimide and polymaleimide by for example making tetracarboxylic dianhydride and superfluous diamine react to USP3,842,143 is indicated. However, when such low-molecular-weight polyimide is used, there is no flexibility in the film obtained from the above-mentioned constituent, and it cannot be considered as a free-standing film. There is no place which illustrates the constituent which is rich in flexibility, and polyimide for it in it, so that a free-standing film is obtained by USP3,842,143.

[0006]To JP,62-30112,A. The constituent containing the polyimide obtained using 2,4-diaminotoluene 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, a bis(4-(3-aminophenoxy) phenyl)sulfone, and if needed and polymaleimide has good film formation nature, It is indicated that the adhesive property excellent in this film is shown. It is indicated that this polyimide dissolves in the partially aromatic solvent of toluene and m-cresol. However, polyimide of the indication to JP,62-30112,A does not dissolve in an organic solvent with the small polarity of a tetrahydrofuran, dioxane, a methylene chloride, etc. Although the above-mentioned constituent can be fused and the adhesive property of 250 ** - 275 ** which hardened and was comparatively excellent in low temperature is shown, the characteristic falls in the curing temperature of 230 ** or less.

[0007]As mentioned above, in the constituent containing polyimide and polymaleimide, polyimide for the thing which shows the characteristic excellent in curing temperature low enough, and such a constituent is not conventionally known so that clearly.

[0008]

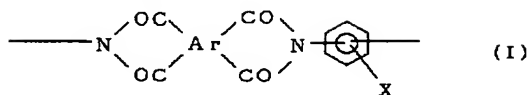
[Problem(s) to be Solved by the Invention]In the resin composition containing polyimide and polymaleimide, what shows the characteristic which was excellent even if curing temperature was low is provided by selecting and using especially polyimide new as polyimide.

[0009]

[Means for Solving the Problem]A thermosetting resin composition in this invention is ** 3.

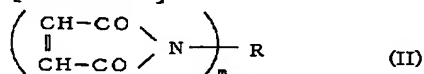
[General formula (I)]

[Formula 3]



Thermosetting polyimide and ** 4 including the constitutional unit expressed with [however, the organic group of tetravalence [Ar] and X show a univalent basis including an unsaturated bond in general formula (I)] [General formula (II)]

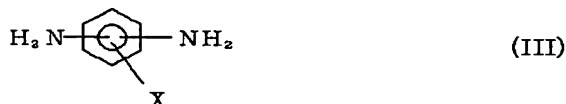
[Formula 4]



The polymaleimide expressed with (however, general formula (II) Naka and R are the bases of with a carbon numbers of two or more integer value, and m is two or more integers) is contained.

[0010] Said thermosetting polyimide is ** 5. [General formula (III)]

[Formula 5]



It can manufacture by a method of making a diamine compound and aromatic tetracarboxylic dianhydride which are expressed with [however, X shows a univalent basis including an unsaturated bond in general formula (III)] react.

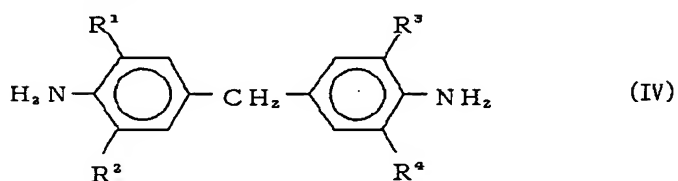
[0011] In general formula (III), as X, an allyloxy carbonyl group, There are a vinyl group, an allyl group, an acryloyloxy alkoxycarbonyl group, a methacryloyloxy alkoxycarbonyl group, an acryloyloxy alkyl group, a methacryloyloxy alkyl group, an ethynyl group, etc.

[0012] As an example of diamine expressed with general formula (III), 3,5-diaminoallyl benzoate, 2,4-diaminoallyl benzoate, 2,5-diaminoallyl benzoate, 3,5-diaminostyrene, 2,4-diaminostyrene, 2,5-diaminostyrene, 2-(3,5-diamino benzoyloxy) ethyl methacrylate, 2-(2,4-diamino benzoyloxy) ethyl methacrylate, 2-(2,5-diamino benzoyloxy) ethyl methacrylate, There are 3,5-diamino phenylacetylene, 3,5-diaminobenzyl acrylate, 3,5-diaminobenzyl methacrylate, 2,4-diamino phenylacetylene, 2,5-diamino phenylacetylene, etc.

[0013] In this invention, other diamine may be used together with diamine expressed with said general formula (III). As other diamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether (DDE), 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenyl sulfone, 1,4-bis(4-amino cumyl)benzene (BAP), 1,3-bis(4-amino cumyl)benzene, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, a 2,2-screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Propane, a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] A sulfone (m-APPS), a 2,2-screw [4-(4-aminophenoxy) phenyl] Hexafluoropropane, a 4,4'-screw [3-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [3-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, a 4,4'-screw [4-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Diphenylsulfone, a 4,4'-screw [4-(4-amino- alpha, alpha'-dimethylbenzyl) phenoxy] Benzophenone, following-izing 6 Diamine, following-izing 7

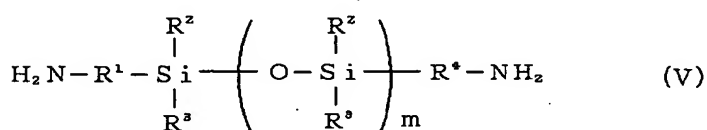
which are expressed with [general formula (IV)] There are siloxane diamine etc. which are expressed with [general formula (V)].

[Formula 6]



[However, Y shows an amino group or an isocyanate group among general formula (IV), and R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 show the alkyl group or alkoxy group of the carbon numbers 1-4 independently, respectively.]

[Formula 7]



[However, R^1 and R^4 are organic groups univalent in a divalent organic group, R^2 , and R^3 among general formula (V), and n is an integer of 1-100.]

[0014]As diamine expressed with the above-mentioned general formula (IV),

4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetramethyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraethyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetra n-propyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetrabutyl diphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl- 5,5'-diethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl- 5,5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyl- 5,5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-dimethyl- 3',5'-diethyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-dimethyl- 3',5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diethyl- 3',5'-diisopropyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diethyl- 3',5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,5-diisopropyl- 3',5'-dibutyldiphenylmethane, There are 4,4'-diamino-3,3'-diisopropyl- 5,5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyl- 5,5'-dibutyldiphenylmethane, 4,4'-diamino-3,3'-diethyl- 5,5'-dibutyldiphenylmethane, etc.

[0015]In siloxane diamine expressed with the above-mentioned general formula (V), as R^1 and R^4 in general formula (V), independently, respectively A trimethylene group, There are a tetramethylen group, a phenylene group, a toluylene group, etc., there are a methyl group, an ethyl group, a phenyl group, etc. independently as R^2 and R^3 , respectively, and two or more R^2 and two or more R^3 may be the same respectively, or may differ from each other. When both of R^1 and R^4 are trimethylene groups and both of R^2 and R^3 are methyl groups in general formula (V), n a thing of 1, around an average of ten things, around an average of 20 things, around an average of 30 things, around an average of 50 things, and around an average of 100 things, It is marketed as LP gas-7100, X-22-161AS, X-22-161A, X-22-161B, X-22-161C, and X-22-161E (all are the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. trade names), respectively.

[0016]The former:latter is a mole ratio and, as for diamine expressed with the general formula (III), and other diamine, it is preferred to use it so that it may be set to 100:0-5:95. An effect

becomes less enough when diamine expressed with the general formula (III) decreases too much. in addition -- a hardened material of a thermosetting resin composition obtained when there was too much diamine expressed with general formula (III) becomes weak, and uses it as a film -- ***** -- it is preferred especially to use it in not more than 70 mol % to the whole diamine by **.

[0017]As said tetracarboxylic dianhydride, PIROMERRITTO acid dianhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, 2,2-screw phthalic acid hexafluoro isopropylidenedianhydride, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether dianhydride, bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone dianhydride, 4,4'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenylsulfone dianhydride, a 2,2-screw [4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl] Propane dianhydride, ethylene-glycol-bis(trimellitate) dianhydride (EBTA), DEKAMECHIREN glycol screw trimellitate dianhydride (DBTA), bisphenol A screw trimellitate dianhydride (BABT), a 2,2-screw [4-(3,4-dicarboxyphenylbenzoyloxy) phenyl] Hexafluoropropanedianhydride, 4, 4 - [1,4-phenylenescrew (1-methylethylidene)] A thing containing aromatic groups, such as screw phenylscrew trimellitate dianhydride, butane tetracarboxylic dianhydride, cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, cyclobutane tetracarboxylic dianhydride, etc. are used. What contains an aromatic group from a heat-resistant point is preferred.

[0018]Said thermosetting polyimide can be manufactured as follows. Said tetracarboxylic dianhydride and not less than 100 ** of diamine are preferably heated at not less than 180 ** under existence of catalysts, such as tributylamine, triethylamine, and phosphorous acid triphenyl, among an organic solvent if needed, How (a catalyst) to make even imide-ization perform and to obtain polyimide directly . It is preferred to use it zero to 15% of the weight to a total amount of a reaction component, and it is preferred to use it 0.01 to 15% of the weight especially. Make acid dianhydride and diamine react at less than 100 ** among an organic solvent, and a varnish of polyamide acid which is a precursor of polyimide is once manufactured, Heat this varnish and whether it imide-izes Then, ring closure agents, such as carbodiimide compounds, such as acid anhydrides, such as an acetic anhydride, a propionic anhydride, and a benzoic anhydride, and dicyclohexylcarbodiimide, There are a method (as for a ring closure agent and a ring closure catalyst, it is preferred respectively to use it within the limits of 1-8 mol to 1 mol of acid anhydrides) of adding and carrying out the chemicals ring closure (imide-izing) of the ring closure catalysts, such as pyridine, an isoquinoline, trimethylamine, aminopyridine, and imidazole, if needed, etc.

[0019]As said organic solvent, N-methyl-pyrrolidone, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, sulfolane, Phenol system solvents, such as aprotic polar solvents, such as hexamethylphosphoric triamide and 1,3-dimethyl- 2-imidazolidone, phenol, cresol, a xylene, and p-KURORU phenol, etc. are mentioned.

[0020].As a solvent. ** benzene, toluene, xylene, methyl ethyl ketone, acetone, a tetrahydrofuran, dioxane, mono- glyme, a jig lime, methyl cellosolve, a cellosolve acetate, methanol, ethanol, isopropanol, a methylene chloride, chloroform, trichlene, In the range which does not spoil solubility, what may use what dissolves a raw material monomer and polyimide, or polyamide acid among tetrachloroethanes etc., and does not dissolve these can be mixed with other solvents, and can be used.

[0021]Solid phase reaction, a melting reaction in 300 ** or less, etc. can be used by a case

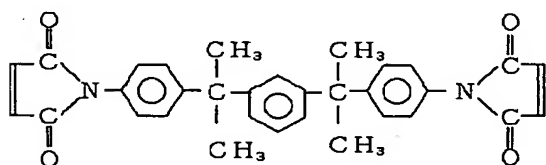
when manufacturing polyamide acid which is the polyimide and its precursor.

[0022]although using by equimolar mostly is preferred in this invention as for tetracarboxylic dianhydride and diamine -- one of excessive amounts -- 10-mol % -- 5-mol % is permitted especially preferably.

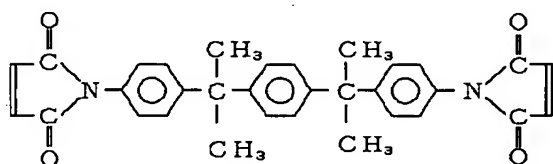
[0023]In this invention, said thermosetting polyimide is easy to dissolve in an organic solvent by choosing the ingredient. What has a bulky substituent like diamine expressed with said general formula (IV) as an ingredient carried out that it is easy to dissolve thermosetting polyimide in an organic solvent, 1,3-bis(4-amino cumyl)benzene, 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, and a screw [4-(3-aminophenoxy) phenyl] There are what has the main chain structure crooked like a sulfone (m-APPS) and alkylene screw trimellitate, siloxane diamine expressed with said general formula (V), a thing which has a fluorine atom, etc.

[0024]As an example of said polymaleimide, N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide, N,N'-(4,4'-diphenyloxy) bismaleimide, N, and N'-p-phenylene bis maleimide, N,N'-m-phenylene bis maleimide, N,N'-2,4-tolylene bismaleimide, N,N'-2,6-tolylene bismaleimide, N,N'-ethylene bismaleimide, N, N' - [4, 4' - [2,2'-bis(4,4'-phenoxyphenyl)isopropylidene]]It is single, or there are bismaleimide, N,N'-hexamethylene bismaleimide, and a compound expressed with the following-izing 8 - the-izing 13, and it is used by two or more sorts, mixing.

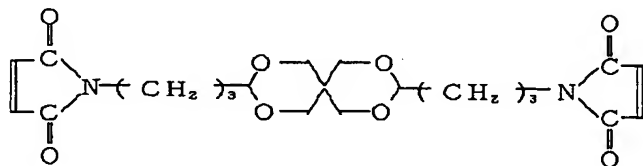
[Formula 8]



(This is hereafter called BMIM for short) [Formula 9]

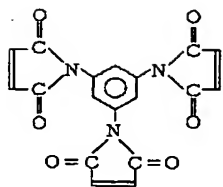


[Formula 10]

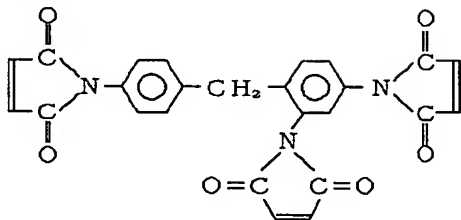


(This is hereafter called ATUBMI for short)

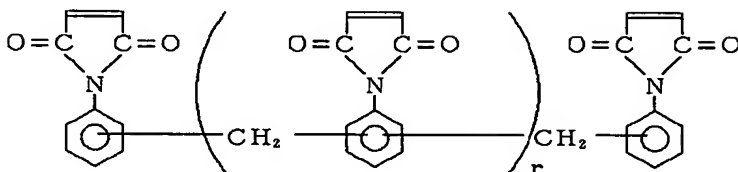
[Formula 11]



[Formula 12]



[Formula 13]



(r shows an integer among a formula)

[0025] Although the mixing ratio of polyimide and polymaleimide is suitably determined according to the purpose, it is preferred to use polymaleimide by five to 180 weight section to polyimide 100 weight section. A resin composition will become weak if too large [if there is too little polymaleimide, hardening is not enough, and]. It is preferred especially to use polymaleimide at a rate of 100 or less weight sections to polyimide 100 weight section in that flexibility is made to hold enough, when manufacturing a free-standing film especially.

[0026] Temperature in which a thermosetting resin composition in this invention is lower than 275 ** (further) In order to be able to obtain a hardened material in which heat resistance etc. which it was made to harden at a temperature lower than 230 **, and were excellent are shown and to make it harden at low temperature more, t-butyl par benzoate, t-butyl hydro-peroxide, benzoyl peroxide, It can be preferred to blend hardening accelerators, such as radical polymerization initiators, such as organic peroxide of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne-3 grade and azobisisobutyronitrile, and it can make especially the hardening reaction cause at around 200 **. As for a hardening accelerator, it is preferred to use 0.1 to 10% of the weight to a total amount of thermosetting polyimide and polymaleimide.

[0027] What was powdered to a polymaleimide pan and mixed a hardening accelerator with polyimide to it if needed may be sufficient as a thermosetting resin composition in this invention, and its ***** is also good what dissolved these in an organic solvent (varnish). As an organic solvent which can be used at this time, N.N-dimethylformamide, In addition to aprotic polar solvents, such as N-methyl pyrrolidone, there is low boilers, such as aromatic solvents, such as chlorinated solvents, such as ethers solvents, such as dioxane, a tetrahydrofuran, a jig lime, and mono- glyme, and a methylene chloride, and toluene, or a polar small organic solvent.

[0028] After flow casting and desiccation, heat cure of the thermosetting resin composition in

this invention can be carried out to a glass plate, a stainless plate, etc., and it can be used as them with a hardening film. This film is useful to an insulating film, a base film for laminate sheets, etc.

[0029]This very thing can be used for a thermosetting resin composition in this invention as adhesives. These adhesives may be used by the shape of a varnish, after casting this varnish into a glass plate, a stainless plate, etc. and drying, they are torn off, they are rich in flexibility excluding a substrate, and after making it film glue (free-standing film glue) which has not been hardened, they can also be used. Although such adhesives can be used for a various application, they are useful especially as adhesives for pasting together metallic foils, such as core materials, such as plastic films, such as metal plates, such as an aluminum plate, and a polyimide film, copper foil, and aluminum foil, and manufacturing a metal tension laminate sheet. These adhesives show adhesive strength which was excellent in curing temperature with comparatively low heating.

[0030]It can impregnate and dry to substrates, such as a woven glass fabric and carbon crossing, and a thermosetting resin composition in varnish-like this invention can also be used as prepreg.

[0031]On the occasion of the above-mentioned film glue and manufacture of prepreg, drying temperature and time change with kinds of a solvent to be used and polymaleimide. Although a polymerization of polymaleimide needs to keep temperature lower than temperature which becomes remarkable, since a low boiler or polarity can dissolve in an organic solvent which volatilizes easily small, a resin composition of this invention can be dried at a lower temperature. Even if a radical initiator exists at this time, a polymerization reaction can be suppressed and it can dry easily. As for time, it is preferred to make it the amount of residual solvents be 5 or less % of the weight.

[0032]A thermosetting resin composition in this invention can also be used as a molding material, while it has been powdered. Although curing temperature changes with kinds of polymaleimide, a tough heat-resistant molded product is obtained by carrying out heat cure of these.

[0033]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention in detail, this invention is not limited to these ranges.

[0034]In the 4 mouth flask provided with synthetic example 1 agitator, the thermometer, the nitrogen gas introducing pipe, and the calcium chloride tube. 1.28 g (3.5 millimol) of 4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetraisopropylidiphenylmethane (IPDDM), 1.25g (6.5 millimol) of 3,5-diaminoallyl benzoate (DAAB) and 25.7 g of N,N-dimethylformamide (DMF) were put in, and it dissolved. Next, after adding 5.76 g (10 millimol) of bisphenol A screw trimellitate dianhydride (BABT) little by little, cooling so that 5 ** may not be exceeded, cooling so that 5 ** may not be exceeded, ranked second, it was made to react at a room temperature for 6 hours for 1 hour, and polyamide acid was compounded. Added the acetic anhydride 2.55g and 1.98 g of pyridine to the varnish of the obtained polyamide acid, it was made to react at a room temperature for 3 hours, and polyimide was compounded. The precipitate produced by filling water with the varnish of the obtained polyimide was separated, and it ground, dried, and polyimide powder was obtained.

[0035]Reduced viscosity was 0.63 dl/g, when this polyimide powder was dissolved in DMF by the concentration of 0.1 g/dl and being measured at 30 **.

[0036]The soluble examination was done by adding this polyimide powder so that it may become 5% of the weight of concentration to various organic solvents, and observing a solution state at a room temperature. As a result, it was meltable to DMF, N-methyl pyrrolidone (NMP), a methylene chloride, dioxane, and a tetrahydrofuran (THF) in this polyimide powder.

[0037]The varnish obtained by dissolving this polyimide powder in DMF was cast on the glass plate. After drying at 80 °C for 10 minutes, it exfoliated, it stopped to the iron frame, dried at 150 °C for 1 hour, and the film was obtained.

[0038]Thus, it was 235 °C when the softening temperature of polyimide was measured by the penetration method on condition of for load [of 25 kg/cm²], and heating-rate/of 10 °C using the obtained film. When the obtained film was bent at the angle of 180 degrees and the flexible examination was done, the film did not break but showed good flexibility. When the obtained film was heated at 230 °C for 1 hour, it was insoluble to any solvent.

[0039]IPDDM 2.93g (8 millimol) and DMF 25.7g were put into the 4 mouth flask provided with synthetic example 2 agitator, the thermometer, the nitrogen gas introducing pipe, and the calcium chloride tube, and it dissolved in it. Next, after adding BABT 5.76g (10 millimol) little by little and making it react for 30 minutes, cooling so that 5 °C may not be exceeded, cooling so that DAAB 0.38g (2 millimol) may be added and 5 °C may not be exceeded, ranked second, it was made to react at a room temperature for 6 hours for 1 hour, and polyamide acid was compounded. Added the acetic anhydride 2.55g and 1.98 g of pyridine to the varnish of the obtained polyamide acid, it was made to react at a room temperature for 3 hours, and polyimide was compounded. The precipitate produced by filling water with the varnish of the obtained polyimide was separated, and it ground, dried, and polyimide powder was obtained.

[0040]According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.76 dl/g, it was meltable to DMF, NMP, THF, dioxane, a methylene chloride, and toluene, and softening temperature was 260 °C.

[0041]It is a screw instead of synthetic example 3IPDDM. [4-(3-aminophenoxy) phenyl] According to the synthetic example 1, polyimide powder was obtained except the quantity of DAAB being 0.58 g (3 millimol) using 3.02 g (7 millimol) of sulfones (m-APPS). According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.46 dl/g, it was meltable to DMF, NMP, dioxane, and a methylene chloride, and softening temperature was 218 °C.

[0042]The quantity of synthetic example 4IPDDM and DAAB, respectively 2.75 g (7.5 millimol), It was referred to as 0.48 g (2.5 millimol), and polyimide powder was obtained according to the synthetic example 1 except using 3.22 g (10 millimol) of 3,3' and 4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) instead of BABT. According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.52 dl/g, it was meltable to DMF, NMP, THF, dioxane, and a methylene chloride, and softening temperature was 286 °C.

[0043]X-22-161A (said thing carried out.) which is 1.72 g (5 millimol) of 1,4-bis(4-amino cumyl)benzene (BAP), and siloxane diamine instead of synthetic example 5IPDDM The quantity of DAAB was 0.38 g (2 millimol) using 5.15 g (3 millimol) of Shin-Etsu Chemical Co.,

Ltd. trade names, and polyimide powder was obtained according to the synthetic example 1 except using THF instead of DMF. According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.54 dl/g, it was meltable to DMF, NMP, dioxane, THF, and a methylene chloride, and ** Li and softening temperature were 185 **.

[0044]2-(3, 5-diamino benzoyloxy) ethyl methacrylate (BEM) instead of DAAB, using synthetic example 6IPDDM 1.83g (5 millimol) 1.32 g (5 millimol), According to the synthetic example 1, polyimide powder was obtained except using 4.10 g (10 millimol) of ethylene-glycol-bis(trimellitate) dianhydride (EBTA) instead of BABT. According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.74 dl/g, it was meltable to DMF, NMP, and a methylene chloride, and softening temperature was 255 **.

[0045]According to the synthetic example 1, polyimide powder was obtained except using DDE0.6g (3 millimol), BEM1.85g (7 millimol), and 5.22 g (10 millimol).of DEKAMECHIREN glycol screw trimellitate dianhydride (DBTA) instead of synthetic example 7IPDDM, DAAB, and BABT. According to the synthetic example 1, measurement of reduced viscosity, soluble examination, and measurement of softening temperature were performed using the obtained polyimide powder. As a result, reduced viscosity was 0.43 dl/g and it was meltable to DMF, NMP, and a methylene chloride in it. Softening temperature was 143 **.

[0046]The polyimide powder 100g and the 2,2-screw which were obtained in the example 1 of example 1 composition [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] 50 g of propane (BBMI) was dissolved in 400 g of N.N-dimethylformamide (DMF), 3 g of t-butyl peroxybenzoate was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 80 ** for 30 minutes. The well dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating it at 150 more ** for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 168 ** of softening temperatures, and even if bent at the angle of 180 degrees, it showed the flexibility which divided and was excellent.

[0047]When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 200 **, the obtained hardening films were 230 ** of glass transition points, elongation was 4.2%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble also to the solvent of the gap to indicate for the synthetic example 1.

[0048]On both sides of the above-mentioned film glue, it pressed on 30 kg/cm², 200 **, and the conditions of 2 hours between the polyimide film of 50-micrometer thickness, and one side roughening copper foil of 35-micrometer thickness, and the substrate for flexible printed wiring boards was obtained. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 1.1 Kgf/cm in 1.2 Kgf/cm and 200 ** atmosphere in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed in any case). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 ** solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0049]The polyimide powder 100g and ATUBMI 30g which was obtained in the example 2 of example 2 composition were dissolved in 400 g of N.N-dimethylformamide (DMF), 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition

(varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 80 °C for 30 minutes. The well dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating it at 150 °C for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 172 °C of softening temperatures, and even if bent at the angle of 180 degrees, it showed the flexibility which divided and was excellent.

[0050] When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 230 °C, the obtained hardening films were 253 °C of glass transition points, elongation was 13.0%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0051] The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the above-mentioned film glue. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 1.2 Kg/cm in 1.2 Kg/cm and 200 °C atmosphere in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed in any case). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0052] The polyimide powder 100g and BMI 30g which was obtained in the example 3 of example 3 composition were dissolved in DMF400g, 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 °C for 30 minutes. The often dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating at 150 °C for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 165 °C of softening temperatures, even if it bent it at the angle of 180 degrees, it did not break, but it showed the outstanding flexibility.

[0053] When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 230 °C, the obtained hardening films were 220 °C of glass transition points, elongation was 10.2%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0054] The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the above-mentioned film glue. 90-degree copper foil ***** of this substrate carried out, and strength was 1.1 kgf/cm at 1.3 kgf/cm and 200 °C in the room temperature (when it pulls in any case and measures by a part for 50-mm/in speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0055] The polyimide powder 100g and BMI 50g which was obtained in the example 4 of example 4 composition were dissolved in DMF400g, 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 °C for 30 minutes. The often dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating at 150 °C for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 185 °C of softening temperatures, even if it bent it at the angle of 180 degrees, it did not break, but it showed the outstanding flexibility.

[0056] When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 230 °C, the obtained hardening films were 292 °C of glass transition points, elongation was 7.3%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0057] The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the

above-mentioned film glue. 90-degree copper foil ***** of this substrate carried out, and strength was 0.8 kgf/cm at 0.9 kgf/cm and 200 ** in the room temperature (when it pulls in any case and measures by a part for 50-mm/in speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 ** solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0058]The polyimide powder 100g and BMI 70g which was obtained in the example 5 of example 5 composition were dissolved in DMF400g, 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 ** for 30 minutes. The often dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating at 150 more ** for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 128 ** of softening temperatures, even if it bent it at the angle of 180 degrees, it did not break, but it showed the outstanding flexibility.

[0059]When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 230 **, the obtained hardening films were 202 ** of glass transition points, elongation was 15.7%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0060]The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the above-mentioned film glue. 90-degree copper foil ***** of this substrate carried out, and strength was 1.3 kgf/cm at 1.3 kgf/cm and 200 ** in the room temperature (when it pulls in any case and measures by a part for 50-mm/in speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 ** solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0061]The polyimide powder 100g and BMI 20g which was obtained in the example 6 of example 6 composition were dissolved in DMF400g, 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 ** for 30 minutes. The often dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating at 150 more ** for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 185 ** of softening temperatures, even if it bent it at the angle of 180 degrees, it did not break, but it showed the outstanding flexibility.

[0062]When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 230 **, the obtained hardening films were 270 ** of glass transition points, elongation was 11.4%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0063]The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the above-mentioned film glue. 90-degree copper foil ***** of this substrate carried out, and strength was 1.0 kgf/cm at 1.1 kgf/cm and 200 ** in the room temperature (when it pulls in any case and measures by a part for 50-mm/in speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 ** solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0064]The polyimide powder 100g and BMI 10g which was obtained in the example 7 of example 7 composition were dissolved in DMF400g, 3g of 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3 was added, and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 100 ** for 30 minutes. The often dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating at 150 more ** for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in

thickness, and 117 °C of softening temperatures, even if it bent it at the angle of 180 degrees, it did not break, but it showed the outstanding flexibility.

[0065]When this film glue was heated for 2 hours and stiffened at 200 °C, the obtained hardening films were 165 °C of glass transition points, elongation was 8.6%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble to any solvent given in the synthetic example 1.

[0066]The substrate for flexible printed wiring boards was obtained like Example 1 using the above-mentioned film glue. 90-degree copper foil of this substrate carried out, and strength was 1.2 kgf/cm at 1.6 kgf/cm and 200 °C in the room temperature (when it pulls in any case and measures by a part for 50-mm/in speed). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0067]The polyimide powder 100g and the 2,2-screw which were obtained in the example 1 of example 8 composition [4-(4-maleimide phenoxy) phenyl] 50 g of propane (BBMI) was dissolved in 400 g of N,N-dimethylformamide (DMF), and the resin composition (varnish) was obtained. It tore off and the film was obtained, after casting this resin composition on the glass plate and drying at 80 °C for 30 minutes. The well dry unhardened film glue was obtained by stopping this film to an iron frame and heating it at 150 °C for 1 hour. This film glue was 25 micrometers in thickness, and 165 °C of softening temperatures, and even if bent at the angle of 180 degrees, it showed the flexibility which divided and was excellent.

[0068]When this film glue was heated for 3 hours and stiffened at 230 °C, the obtained hardening films were 225 °C of glass transition points, elongation was 6.8%, and it was the same soluble examination as the synthetic example 1, and was insoluble also to the solvent of the gap to indicate for the synthetic example 1.

[0069]On both sides of the above-mentioned film glue, it pressed on 30 kg/cm², 230 °C, and the conditions of 3 hours between the polyimide film of 50-micrometer thickness, and one side roughening copper foil of 35-micrometer thickness, and the substrate for flexible printed wiring boards was obtained. The 90-degree copper foil peel strength of this substrate was 1.2 Kg/cm in 1.3 Kg/cm and 200 °C atmosphere in room temperature atmosphere (when it measures by a part for 50-mm/in tension speed in any case). It swelled, even if this substrate was immersed in a 300 °C solder bath for 60 seconds, and exfoliation was not produced.

[0070]

[Effect of the Invention]The thermosetting resin composition in claim 1 and the film glue in claim 2 excel [cold cure] in the characteristics, such as an adhesive property and heat resistance.

* * * * *

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1224

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R C	9285-4 J		
35/00	L J W	7242-4 J		
C 0 9 J 135/00	J D D	7242-4 J		
179/08	J G E	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-154602

(22)出願日 平成3年(1991)6月26日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 松浦 秀一

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(72)発明者 池田 薫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株
式会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

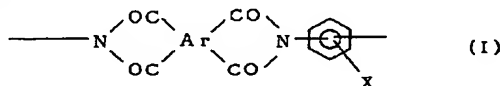
(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物及びフィルム状接着剤

(57)【要約】

【目的】 ポリイミドを含み、低温硬化で接着性、耐熱性等の特性が優れる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【構成】 下記化1〔一般式(Ⅰ)〕で表される構成単位を含む熱硬化性ポリイミド及びポリマレイミドを含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

【化1】

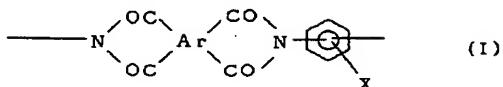


【ただし、一般式(Ⅰ)においてArは4価の有機基、Xは不飽和結合を含む1価の基を示す】

【特許請求の範囲】

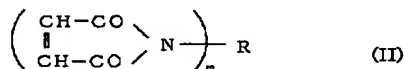
【請求項1】 化1〔一般式（I）〕

【化1】



【ただし、一般式（I）においてArは4価の有機基、Xは不飽和結合を含む1価の基を示す】で表される構成単位を含む熱硬化性ポリイミド及び化2〔一般式（I）〕

【化2】



【ただし、一般式（II）中、Rは炭素数2以上の整数値の基であり、mは2以上の整数である】で表わされるポリマレイミドを含有してなる熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有してなるフィルム状接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱硬化性樹脂組成物及びフィルム状接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド酸又はポリイミドにポリマレイミドを添加してなる樹脂組成物は、その硬化物が強靱で耐熱性を有することから種々の用途に使用されている。例えば、接着剤、ワニスとして印刷配線板、プリプレグの製造に使用される。プリプレグは、さらに印刷配線板等の作製に使用される。

【0003】例えば、USP 4, 362, 826には、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸二無水物から得られるポリアミド酸とビスマレイミド化合物を含む熱硬化性樹脂組成物が開示されている。この組成物は銅箔等の基材に流延塗布した後、加熱乾燥して硬化フィルム（基材に担持されたフィルム）とされることが例示される。

【0004】しかし、上記のようなポリアミド酸にビスマレイミドを添加してなる樹脂組成物は、ポリアミド酸を使用するため、硬化時にポリマレイミドを反応させるだけでなく、ポリアミド酸をイミド化させる必要がある。このため、硬化時に300℃以上の温度に加熱する必要があるが、熱に弱い基材に対しては適用できない。また、ポリアミド酸のイミド化に伴い縮合水が発生するため、ポリマレイミドの存在によって低減されるとしても、ボイドの発生を無視することはできない。特に、カプトンフィルム（ポリイミドフィルム）と銅箔等の金属箔を接着するために、これらの間に上記組成物を介在させて硬化させるときは、このようなボイドの発生は、接着力の著しい低下の原因となる。また、USP 4, 36

2, 826に開示の上記アミド酸をイミド化させて得られるポリイミドが、有機溶剤に不溶であること及び不融であることは、当業者間によく知られている。さらに、USP 4, 362, 826には、有機溶剤に可溶なポリイミドは具体的に例示されない。

【0005】ポリイミドとポリマレイミドを含む組成物としては、例えば、USP 3, 842, 143にテトラカルボン酸二無水物と過剰のジアミンを反応させて得られる両末端にアミノ基を有する低分子量ポリイミドにポリマレイミドを添加してなる組成物が開示されている。しかし、このような低分子量ポリイミドを用いた場合、上記組成物から得られるフィルムには可とう性がなく、自己支持性のフィルムとすることができない。USP 3, 842, 143には、自己支持性のフィルムが得られるほど可とう性に富む組成物及びそのためのポリイミドを例示するところがない。

【0006】さらに、特開昭62-30112号公報には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（4-（3-アミノフェノキシ）フェニル）スルホン及び必要に応じて2, 4-ジアミノトルエンを使用して得られるポリイミドとポリマレイミドを含む組成物が、良好なフィルム形成性を有し、このフィルムが優れた接着性を示すことが開示される。また、このポリイミドがトルエンとm-クレゾールの混合溶剤に溶解することが開示される。しかし、特開昭62-30112号公報に開示のポリイミドは、テトラヒドロフラン、ジオキサン、塩化メチレン等の極性が小さい有機溶剤には、溶解しない。また、上記組成物は、熔融可能であり、250℃～275℃の比較的低温で硬化して優れた接着性を示すが、230℃以下の硬化温度では、特性が低下する。

【0007】以上から明らかであるように、ポリイミド及びポリマレイミドを含有する組成物において、十分に低い硬化温度で優れた特性を示すもの及びこのような組成物のためのポリイミドは、従来知られていない。

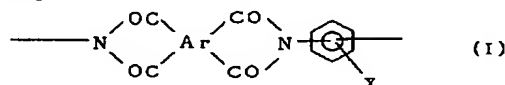
【0008】

【発明が解決しようとする課題】また、ポリイミド及びポリマレイミドを含有してなる樹脂組成物において、ポリイミドとして新規なポリイミドを特に選定して使用することにより、硬化温度が低くても優れた特性を示すものを提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、化3〔一般式（I）〕

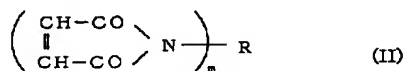
【化3】



【ただし、一般式（I）においてArは4価の有機基、Xは不飽和結合を含む1価の基を示す】で表される構成

単位を含む熱硬化性ポリイミド及び化4〔一般式 (I)〕

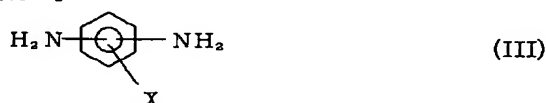
【化4】



〔ただし、一般式 (II) 中、Rは炭素数2以上の整数値の基であり、nは2以上の整数である〕で表わされるポリマレイミドを含有してなる。

【0010】前記熱硬化性ポリイミドは、化5〔一般式 (III)〕

【化5】



〔ただし、一般式 (III) においてXは不飽和結合を含む1価の基を示す〕で表わされるジアミン化合物及び芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させることを特徴とする方法により製造することができる。

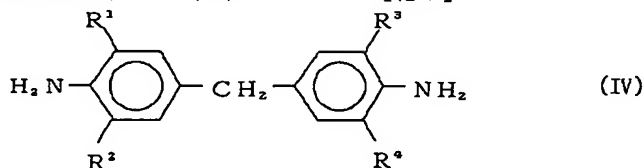
【0011】一般式 (III) において、Xとしては、アリルオキシカルボニル基、ビニル基、アリル基、アクリロイルオキシアルコキシカルボニル基、メタクリロイルオキシアルコキシカルボニル基、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、エチニル基等がある。

【0012】一般式 (III) で表されるジアミンの具体例としては、3, 5-ジアミノ安息香酸アリル、2, 4-ジアミノ安息香酸アリル、2, 5-ジアミノ安息香酸アリル、3, 5-ジアミノスチレン、2, 4-ジアミノスチレン、2, 5-ジアミノスチレン、2- (3, 5-

ジアミノベンゾイルオキシ) エチルメタクリレート、2- (2, 4-ジアミノベンゾイルオキシ) エチルメタクリレート、2- (2, 5-ジアミノベンゾイルオキシ) エチルメタクリレート、3, 5-ジアミノフェニルアセチレン、3, 5-ジアミノベンジルアクリレート、3, 5-ジアミノベンジルメタクリレート、2, 4-ジアミノフェニルアセチレン、2, 5-ジアミノフェニルアセチレン等がある。

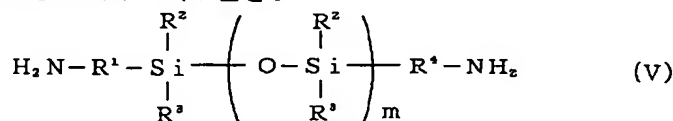
【0013】本発明においては、前記一般式 (III) で表されるジアミンと共に他のジアミンを併用してもよい。他のジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 4-ビス (4-アミノクミル) ベンゼン (BAP)、1, 3-ビス (4-アミノクミル) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン (m-APPS)、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [3- (4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α' -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、下記化6〔一般式 (IV)〕で表されるジアミン、下記化7〔一般式 (V)〕で表されるシロキサンジアミン等がある。

【化6】



〔ただし、一般式 (IV) 中、Yはアミノ基又はイソシアネート基を示し、R¹, R², R³及びR⁴は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を示す〕。

【化7】



〔ただし、一般式 (V) 中、R¹及びR⁴は2価の有機基、R²及びR³は1価の有機基であり、nは1~100の整数である〕。

【0014】上記一般式 (IV) で表わされるジアミンとしては、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-

3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラn-プロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3,

3'-ジメチル-5, 5'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5'-ジメチル-3', 5'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5'-ジメチル-3', 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5'-ジエチル-3', 5'-ジイソプロピルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5'-ジエチル-3', 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 5'-ジイソプロピル-3', 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジブチルジフェニルメタン等がある。

【0015】上記一般式(V)で表わされるシロキサジアミンにおいて一般式(V)中のR¹及びR⁴としてはそれぞれ独立にトリメチレン基、テトラメチレン基、フェニレン基、トリイレン基等があり、R²及びR³としてはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、フェニル基等があり、複数のR²及び複数のR³はそれぞれ同一でも異なってもよい。一般式(V)において、R¹及びR⁴がどちらもトリメチレン基でありR²及びR³がどちらもメチル基である場合に、nが1のもの、平均10前後のもの、平均20前後のもの、平均30前後のもの、平均50前後のもの及び平均100前後のものは、それぞれLP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161C及びX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社商品名)として市販されている。

【0016】前記した一般式(III)で表されるジアミンと他のジアミンは、前者：後者がモル比で、100:0~5:95になるように使用するのが好ましい。前記した一般式(III)で表されるジアミンが少なくなると、効果が十分でなくなる。なお、一般式(III)で表されるジアミンが多すぎると得られた熱硬化性樹脂組成物の硬化物がもろくなり、フィルムとしては使用しづらくなるのでジアミン全体に対して70モル%以下の範囲で使用するのが特に好ましい。

【0017】前記テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメトリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビスフタル酸ヘキサフルオロイソプロピリデン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-

ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物(EBTA)、デカメチレングリコールビストリメリテート二無水物(DBTA)、ビスフェノールAビストリメリテート二無水物(BABT)、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニルベンゾイルオキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェニルビストリメリテート二無水物等の芳香族基を含むもの、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物などが使用される。耐熱性の点から芳香族基を含むものが好ましい。

【0018】前記熱硬化性ポリイミドは、次のようにして製造することができる。前記テトラカルボン酸二無水物とジアミンを有機溶媒中、必要に応じてトリブチルアミン、トリエチルアミン、亜リン酸トリフェニル等の触媒の存在下、100℃以上、好ましくは180℃以上に加熱して、イミド化までを行なわせて、直接ポリイミドを得る方法(触媒は、反応成分の総量に対して0~15重量%使用するのが好ましく、特に0.01~15重量%使用するのが好ましい)、酸二無水物及びジアミンを有機溶媒中100℃未満で反応させてポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のワニスをついたん製造し、この後、このワニスを加熱してイミド化するか、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等の閉環剤、必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を添加して化学閉環(イミド化)させる方法(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ、酸無水物1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)等がある。

【0019】前記有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、クレゾール、キシレノール、p-クロロフェノール等のフェノール系溶媒等が挙げられる。

【0020】また、溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン、テトラクロロエタン等のうち、原料モノマー及びポリイミド又はポリアミド酸を溶解するものを使用してもよく、これらを溶解しないものは、溶

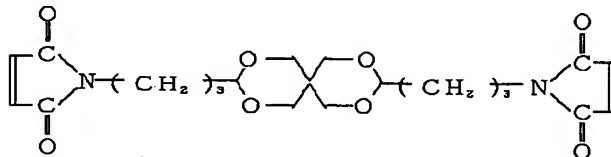
解性をそこなわない範囲で他の溶剤と混合して用いることができる。

【0021】前記したポリイミド及びその前駆体であるポリアミド酸の製造に際し、場合により、固相反応、300℃以下での熔融反応等を利用することができる。

【0022】本発明において、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは、ほぼ等モルで用いるのが好ましいが、いずれか一方の過剰量が10モル%、特に好ましくは5モル%までは許容される。

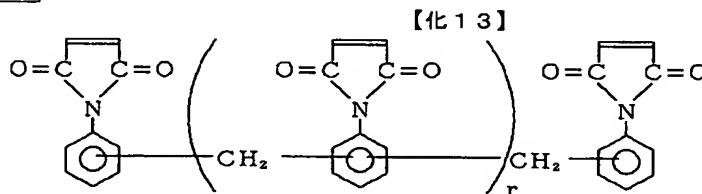
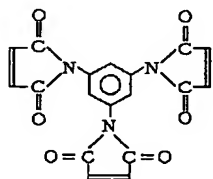
【0023】本発明において、前記熱硬化性ポリイミドは、その成分を選択することにより有機溶剤に溶解しやすいものとなる。熱硬化性ポリイミドを有機溶剤に溶解させやすくする成分としては、前記一般式(IV)で表わされるジアミンのように嵩高い置換基を有するもの、1,3-ビス(4-アミノクミル)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン及びビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(m-A PPS)、アルキレンビストリメリテートのように屈曲した主鎖構造を有するもの、前記一般式(V)で表わされるシロキサンジアミン、フッ素原子を有するものなどがある。

【0024】前記ポリマレイミドの具体例としては、N, N'- (4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ジフェニルオキシ)ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、



(以下、これをATUBMIと略称する)、

【化11】

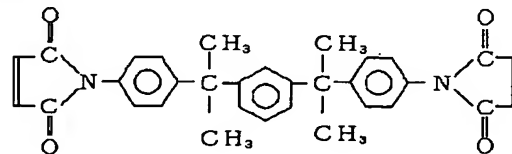


(式中、rは整数を示す)

【0025】ポリイミドとポリマレイミドの混合割合は、目的に応じて適宜決定されるがポリマレイミドをポリイミド100重量部に対して5~180重量部で用いるのが好ましい。ポリマレイミドが少なすぎると硬化が

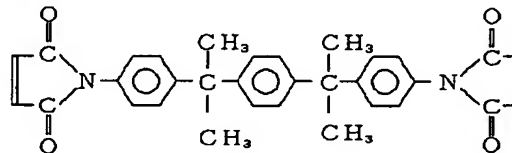
N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-[4, 4'-[2, 2'-ビス(4, 4'-フェノキシ)フェニル]イソプロピリデン]ビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、下記化8~化13で表わされる化合物があり、単一で又は二種以上混合して使用される。

【化8】



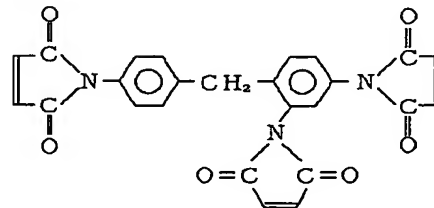
(以下、これをBMIMと略称する)、

【化9】

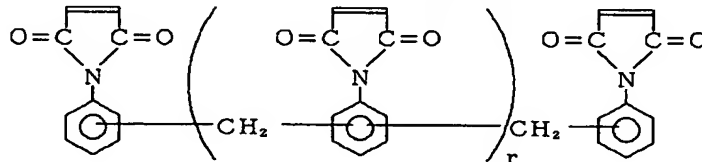


【化10】

【化12】



【化13】



十分でなく、多すぎると樹脂組成物がもろくなる。特に自己支持性のフィルムを製造する場合、可撓性を十分保有させる点で、ポリマレイミドはポリイミド100重量部に対して100重量部以下の割合で用いるのが特に好ましい。

【0026】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、275℃より低い温度（さらには、230℃より低い温度）で硬化させて優れた耐熱性等を示す硬化物を得ることができ、より低温で硬化させるためには、*t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤等の硬化促進剤を配合することが好ましく、特にその硬化反応を例えば、200℃前後で起こさせることができる。硬化促進剤は、熱硬化性ポリイミド及びポリマレイミドの総量に対して0.1~10重量%用いるのが好ましい。

【0027】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、ポリイミドとポリマレイミドさらに、必要に応じて硬化促進剤を粉状で混合したものでもよく、これらを有機溶剤に溶解したもの（ワニス）であつてもよい。このとき使用できる有機溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム、モノグライム等のエーテル系溶剤、塩化メチレン等の塩素系溶剤、トルエン等の芳香族系溶剤などの低沸点溶剤又は極性の小さな有機溶剤がある。

【0028】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、ガラス板、ステンレス板等に流延、乾燥後、加熱硬化させて硬化フィルムとすることができる。このフィルムは絶縁フィルム、積層板用のベースフィルム等に有用である。

【0029】本発明における熱硬化性樹脂組成物は、これ自体を接着剤として用いることができる。この接着剤はワニス状で用いてもよく、該ワニスをガラス板、ステンレス板等に流延、乾燥した後引き剥がして基材を含まず、可とう性に富み、未硬化であるフィルム状接着剤（自己支持性フィルム状接着剤）にしてから用いることもできる。このような接着剤は各種用途に使用することができるが、アルミニウム板等の金属板、ポリイミドフィルム等のプラスチックフィルムなどの芯材と銅箔、アルミ箔等の金属箔を張り合わせて金属張り積層板を製造するための接着剤として特に有用である。この接着剤は、比較的低い加熱で（硬化温度で）優れた接着力を示す。

【0030】ワニス状の本発明における熱硬化性樹脂組成物は、また、ガラス布、カーボクロス等の基材に含浸、乾燥してプリプレグとして用いることもできる。

【0031】上記のフィルム状接着剤及びプリプレグの製造に際し、乾燥温度と時間は用いる溶剤、ポリマレイミドの種類によつて異なる。温度はポリマレイミドの重合が顕著になる温度よりも低く保つ必要があるが、本発明の樹脂組成物は低沸点溶剤又は極性が小さく揮発しやすい有機溶剤に溶解することができるため、より低い温

度で乾燥できる。このときラジカル開始剤が存在していても重合反応を抑えて容易に乾燥することができる。時間は残存溶剤量が5重量%以下になるようにするのが好ましい。

【0032】さらに、本発明における熱硬化性樹脂組成物は、粉状のまま成形材料として用いることもできる。ポリマレイミドの種類によつて硬化温度が異なるが、これらを加熱硬化することによつて強じんな耐熱性成形物が得られる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの範囲に限定されるものではない。

【0034】合成例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入口、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-тетрайзопропилдифенилметан (IPDDM) 1.28g (3.5ミリモル)、3,5-ジアミノ安息香酸アリル (DAAB) 1.25g (6.5ミリモル) およびN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 25.7g を入れ、溶解した。次に、5℃を越えないように冷却しながらビスフェノールAビストリメリテート二無水物 (BAPT) 5.76g (10ミリモル) を少しずつ加えた後、5℃を越えないように冷却しながら1時間、次いで、室温で6時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸2.55g およびピリジン1.98g を加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。

【0035】このポリイミド粉末をDMFに0.1g/dlの濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度は0.63dl/gであった。

【0036】また、このポリイミド粉末を種々の有機溶剤に5重量%の濃度になるように添加して室温で溶解状態を観察することによって溶解性試験を行なった。その結果、このポリイミド粉末は、DMF、N-メチルピロリドン (NMP)、塩化メチレン、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) に可溶であった。

【0037】さらに、このポリイミド粉末をDMFに溶解し、得られたワニスをガラス板上に流延した。80℃で10分乾燥した後、剥離し、鉄枠にとめて150℃で1時間乾燥してフィルムを得た。

【0038】このようにして得られたフィルムを用いてペネトレーション法により荷重25kg/cm²、昇温速度10℃/分の条件でポリイミドの軟化点を測定したところ235℃であった。また得られたフィルムを180度の角度に折り曲げて可とう性試験を行なったところ、フィルムは割れず良好な可とう性を示した。得られたフィルムを230℃で1時間加熱したところ、いずれの溶剤にも不溶であった。

【0039】合成例2

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた四つ口フラスコに、IPDDM 2.93g (8ミリモル)とDMF 25.7gを入れ、溶解した。次に、5℃を越えないように冷却しながらBABT 5.76g (10ミリモル)を少しずつ加え、30分反応させた後、DAAB 0.38g (2ミリモル)を添加して5℃を越えないように冷却しながら1時間、次いで、室温で6時間反応させてポリアミド酸を合成した。得られたポリアミド酸のワニスに無水酢酸 2.55g およびピリジン 1.98gを加え、室温で3時間反応させてポリイミドを合成した。得られたポリイミドのワニスを水に注いで得られる沈殿を分離、粉碎、乾燥してポリイミド粉末を得た。

【0040】得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.76dl/gであり、DMF、NMP、THF、ジオキサン、塩化メチレン、トルエンに可溶であり、軟化点は260℃であった。

【0041】合成例3

IPDDMのかわりにビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン (m-APPS) 3.02g (7ミリモル)を用い、DAABの量を0.58g (3ミリモル)とする以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.46dl/gであり、DMF、NMP、ジオキサン、塩化メチレンに可溶であり、軟化点は218℃であった。

【0042】合成例4

IPDDMとDAABの量をそれぞれ2.75g (7.5ミリモル)、0.48g (2.5ミリモル)とし、BABTのかわりに3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 3.22g (10ミリモル)を用いる以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.52dl/gであり、DMF、NMP、THF、ジオキサン、塩化メチレンに可溶であり、軟化点は286℃であった。

【0043】合成例5

IPDDMの代わりに1,4-ビス(4-アミノクミル)ベンゼン (BAP) 1.72g (5ミリモル)とシロキサンジアミンであるX-22-161A (前記したもの、信越化学工業株式会社商品名) 5.15g (3ミリモル)を用い、DAABの量を0.38g (2ミリモル)とし、DMFのかわりにTHFを用いる以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解

性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.54dl/gであり、DMF、NMP、ジオキサン、THF、塩化メチレンに可溶であり、軟化点は185℃であった。

【0044】合成例6

IPDDMを1.83g (5ミリモル)用い、DAABのかわりに2-(3,5-ジアミノベンゾイルオキシ)エチルメタクリレート (BEM) を1.32g (5ミリモル)、BABTのかわりにエチレングリコールビストリメリテート二無水物 (EBTA) 4.10g (10ミリモル)を用いる以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.74dl/gであり、DMF、NMP、塩化メチレンに可溶であり、軟化点は255℃であった。

【0045】合成例7

IPDDM, DAAB, BABTのかわりにDDEO 6g (3ミリモル), BEM 1.85g (7ミリモル), デカメチレングリコールビストリメリテート二無水物 (DBTA) 5.22g (10ミリモル)を用いる以外は合成例1に準じてポリイミド粉末を得た。得られたポリイミド粉末を用い、合成例1に準じて還元粘度の測定、溶解性試験及び軟化点の測定を行った。その結果、還元粘度は0.43dl/gであり、DMF、NMP、塩化メチレンに可溶であった。軟化点は143℃であった。

【0046】実施例1

合成例1で得られたポリイミド粉末100gと2,2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン (BBMI) 50gをN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 400gに溶解し、t-ブチルパーオキシベンゾエート3gを添加して樹脂組成物 (ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、80℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠に止めてさらに150℃で1時間加熱することによって良く乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点168℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず優れた可とう性を示した。

【0047】このフィルム状接着剤を200℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点230℃、伸びは4.2%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載したいずれの溶剤にも不溶であった。

【0048】上記フィルム状接着剤を50μm厚のポリイミドフィルムと35μm厚の片面粗化銅箔の間にはさんで30Kg/cm²、200℃、2時間の条件でプレスしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引きはがし強さは、室温雰囲気では1.2Kgf/cm

m、200℃雰囲気で1.1Kgf/cm（いずれの場合も、引張り速度50mm/分で測定したとき）であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

【0049】実施例2

合成例2で得られたポリイミド粉末100gとATUBMI 30gをN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）400gに溶解し、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物（ワニス）を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、80℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠に止めてさらに150℃で1時間加熱することによって良く乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点172℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず優れた可とう性を示した。

【0050】このフィルム状接着剤を230℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点253℃、伸びは13.0%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0051】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温雰囲気で1.2Kgf/cm、200℃雰囲気で1.2Kgf/cm（いずれの場合も、引張り速度50mm/分で測定したとき）であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

【0052】実施例3

合成例3で得られたポリイミド粉末100gとBMI 30gをDMF 400gに溶解し、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物（ワニス）を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点165℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず、優れた可とう性を示した。

【0053】このフィルム状接着剤を230℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点220℃、伸びは10.2%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0054】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温で1.3Kgf/cm、200℃で1.1Kgf/cm（いずれの場合も引張り速度50mm/分で測定したとき）であっ

た。また、この基板を300℃のはんだ浴に60秒間浸漬してもふくれ、はく離は生じなかった。

【0055】実施例4

合成例4で得られたポリイミド粉末100gとBMI 50gをDMF 400gに溶解し、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物（ワニス）を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点185℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず、優れた可とう性を示した。

【0056】このフィルム状接着剤を230℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点292℃、伸びは7.3%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0057】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温で0.9Kgf/cm、200℃で0.8Kgf/cm（いずれの場合も引張り速度50mm/分で測定したとき）であった。また、この基板を300℃のはんだ浴に60秒間浸漬してもふくれ、はく離は生じなかった。

【0058】実施例5

合成例5で得られたポリイミド粉末100gとBMI 70gをDMF 400gに溶解し、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物（ワニス）を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点128℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず、優れた可とう性を示した。

【0059】このフィルム状接着剤を230℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点202℃、伸びは15.7%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0060】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温で1.3Kgf/cm、200℃で1.3Kgf/cm（いずれの場合も引張り速度50mm/分で測定したとき）であった。また、この基板を300℃のはんだ浴に60秒間浸漬してもふくれ、はく離は生じなかった。

【0061】実施例6

合成例6で得られたポリイミド粉末100gとBMI 20gをDMF400gに溶解し、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点185℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず、優れた可とう性を示した。

【0062】このフィルム状接着剤を230℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点270℃、伸びは11.4%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0063】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温で1.1kgf/cm、200℃で1.0kgf/cm(いずれの場合も引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃のはんだ浴に60秒間浸漬してもふくれ、はく離は生じなかった。

【0064】実施例7

合成例7で得られたポリイミド粉末100gとBMI 10gをDMF400gに溶解し、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3を3g添加して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、100℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点117℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず、優れた可とう性を示した。

【0065】このフィルム状接着剤を200℃で2時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点165℃、伸びは8.6%であり、合成例1

と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0066】上記フィルム状接着剤を用いて実施例1と同様にしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温で1.6kgf/cm、200℃で1.2kgf/cm(いずれの場合も引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃のはんだ浴に60秒間浸漬してもふくれ、はく離は生じなかった。

【0067】実施例8

合成例1で得られたポリイミド粉末100gと2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン(BBMI)50gをN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)400gに溶解して樹脂組成物(ワニス)を得た。この樹脂組成物をガラス板上に流延し、80℃で30分乾燥した後、引き剥がしてフィルムを得た。このフィルムを鉄枠にとめてさらに150℃で1時間加熱することによってよく乾燥した未硬化のフィルム状接着剤を得た。このフィルム状接着剤は厚さ25μm、軟化点165℃であり、180度の角度に折り曲げても割れず優れた可とう性を示した。

【0068】このフィルム状接着剤を230℃で3時間加熱して硬化させたところ、得られた硬化フィルムはガラス転移点225℃、伸びは6.8%であり、合成例1と同様の溶解性試験で、合成例1に記載のいずれの溶剤にも不溶であった。

【0069】上記フィルム状接着剤を50μm厚のポリイミドフィルムと35μm厚の片面粗化銅箔の間にはさんで30Kg/cm²、230℃、3時間の条件でプレスしてフレキシブル印刷配線板用基板を得た。この基板の90度銅箔引き剥がし強さは、室温雰囲気で1.3Kgf/cm、200℃雰囲気で1.2Kgf/cm(いずれの場合も、引張り速度50mm/分で測定したとき)であった。また、この基板を300℃の半田浴に60秒間浸漬してもふくれ、剥離は生じなかった。

【0070】

【発明の効果】請求項1における熱硬化性樹脂組成物及び請求項2におけるフィルム状接着剤は、低温硬化で接着性、耐熱性等の特性が優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 太田 直人

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社筑波開発研究所内